

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

PCT/EP 2004/008397<sup>47</sup>

25.10.2004



REC'D	09 NOV 2004
WIPO	PCT

# Ministero delle Attività Produttive

*Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività*

*Ufficio Italiano Brevetti e Marchi*

*Ufficio G2*



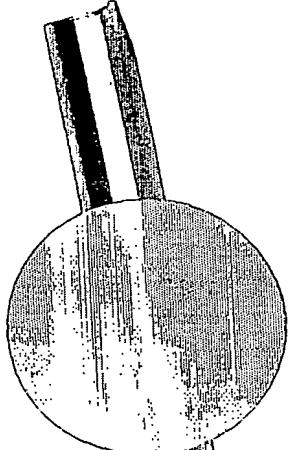
Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:  
Invenzione Industriale N. MI2003 A 001543 del 28.07.2003

Si dichiara che l'unità copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopra specificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.

Roma, li..... 22 LUG. 2004

IL FUNZIONARIO

Giampietro Carlotto  
*Giampietro Carlotto*





## RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

MI2003A 001543

REG. A

DATA DI DEPOSITO

28/07/2003

DATA DI RILASCIO

11/11/11

NUMERO DOMANDA

NUMERO BREVETTO

## D. TITOLO

ELETRODO PER PROCESSI ELETROCHIMICI E METODO PER IL SUO OTTENIMENTO

## E. RIASSUNTO

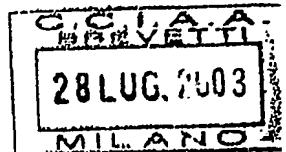
Un elettrodo per processi eletrochimici con rivestimento catalitico contenente biossido di stagno è preparato a partire da una soluzione di precursori che comprendono idrossicloruri di stagno (IV). Il procedimento di deposizione del biossido di stagno è caratterizzato da un'alta resa e da una migliorata riproducibilità.

## M. DISEGNO



2003A001543

n C



## DESCRIZIONE DI INVENZIONE INDUSTRIALE

A NOME: DE NORA TECNOLOGIE ELETTROCHEMICHE S.r.l.

L'uso di elettrodi metallici con rivestimento elettrocatalitico a base di ossidi di stagno, ed in particolare di biossido di stagno opzionalmente miscelato ad altri componenti, è noto nell'arte. In particolare, rivestimenti contenenti biossido di stagno miscelato a metalli nobili e/o loro ossidi e/o ossidi di metalli capaci di impartire protezione da corrosione sono comunemente utilizzati per anodi adibiti all'evoluzione di ossigeno, ad esempio in processi elettrometallurgici o relativi al trattamento di acque (potabilizzazione, trattamenti di acque reflue). Gli elettrodi per evoluzione di ossigeno tipici dell'arte nota sono costruiti a partire da un substrato di metallo valvola, preferibilmente titanio o lega di titanio, opzionalmente provvisto di un prestrato ceramico protettivo, sul quale viene applicato un rivestimento catalitico che contiene almeno un ossido di metallo capace di impartire protezione alla corrosione (preferibilmente stagno o tantalio) ed almeno un metallo nobile (preferibilmente iridio), opzionalmente sotto forma di ossido. L'invenzione descritta nel seguito è rivolta a migliorare le prestazioni e la riproducibilità di tutti i rivestimenti elettrocatalitici contenenti stagno, ad esempio di rivestimenti contenenti rutenio diretti all'evoluzione di cloro, ma è particolarmente appropriata all'ottenimento di anodi per evoluzione di ossigeno contenenti miscele di ossidi di stagno e iridio.

I rivestimenti dell'arte nota a base di ossidi di stagno e di metalli nobili vengono preparati a partire da precursori di stagno tetravalente (in particolare  $\text{SnCl}_4$ ) miscelati in soluzione acquosa con analoghi precursori del metallo nobile. US 3,710,724 descrive ad esempio la preparazione di rivestimenti anodici per evoluzione di ossigeno ottenuti a partire da una miscela di  $\text{SnCl}_4$  e



$H_2IrCl_6$ , e di rivestimenti anodici per l'evoluzione di cloro ottenuti a partire da una miscela di  $SnCl_4$  e  $RuOHCl_3$ . Queste miscele sono caratterizzate da alti potenziali di riduzione (circa 0.8 V NHE), ai quali lo stagno può esistere stabilmente solo in forma tetravalente. Nonostante la loro ampia diffusione, le soluzioni di precursori così ottenute presentano notevoli problemi per quel che concerne la loro applicazione industriale, tanto da limitare l'uso di questo tipo di elettrodi. Il principale inconveniente, che si riflette negativamente sulle prestazioni e sulla riproducibilità dei processi di preparazione, è dato dalla elevata volatilità del tetricloruro di stagno, che ne causa perdite incontrollate nelle varie fasi di asciugatura o in generale nei trattamenti termici necessari alla produzione degli elettrodi. La volatilità del precursore rende tra le altre cose impossibile l'ottenimento di rivestimenti di ossido a composizione stecchiometrica, e quindi di strati ceramici densi dalla struttura cristallina ben definita. Le durate industriali di anodi con rivestimenti comprendenti biossido di stagno, preparati secondo procedure formalmente identiche, possono così variare fra loro anche di due ordini di grandezza. Normalmente la resa di deposizione di  $SnO_2$  a partire dal precursore di  $SnCl_4$  non supera il 15-20%, come evidenziato in J. Appl. Electrochem. 21 (1991), 136. Nello stesso articolo viene specificato che la resa può aumentare fino al 30% utilizzando soluzioni alcoliche o di 2,4 pentandione (acetilacetone); è tuttavia evidente che un miglioramento di questo ordine di grandezza non giustifica da un punto di vista economico l'uso di questo tipo di solventi in un processo industriale, soprattutto per via dei costi aggiuntivi di smaltimento. Un differente accorgimento noto nell'arte (J. Electrochem. Soc. 143 (1996), 203) consente la riduzione della volatilità del tetricloruro stannico per mezzo di una tecnica



che prevede una pirolisi della soluzione in fase nebulizzata. Un aerosol della soluzione di precursore viene pertanto decomposto termicamente sulla superficie preriscaldata di un substrato di titanio a 400°C; si generano così rivestimenti più lisci, densi ed aderenti, tuttavia ancora non caratterizzati da composizioni degli ossidi misti corrispondenti alla stechiometria di partenza. In J. Appl. Electrochem. 21 (1991), 136 è descritto come una applicazione di RuOHCl<sub>3</sub>+SnCl<sub>4</sub> in rapporto molare Ru:Sn pari a 1:2 porti ad un contenuto in RuO<sub>2</sub> nel rivestimento inevitabilmente superiore all'80%, dal momento che una parte consistente del precursore di stagno volatilizza durante la deposizione; è evidente ad un esperto nel settore come questo comporti una riproducibilità ed affidabilità nella metodologia di preparazione assolutamente insufficienti. Per aumentare la resa di deposizione dello stagno, è stato anche suggerito l'uso di precursori come tetrabutilstagno o (C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SnO in solventi organici anidri (vedi J. Electrochem. Soc. 143 (1996), 203) o anche (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>O)<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>, come descritto nel brevetto sovietico SU314344. In quest'ultimo documento è descritta la preparazione del precursore di stagno diamile (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>O)<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> per ebollizione con deflammatore di SnCl<sub>4</sub> in presenza di alcol n-amilico in soluzione acquosa. Anche l'uso di sali organici dello stagno presenta tuttavia dei notevoli inconvenienti, il più evidente dei quali consiste ancora nell'uso di solventi, particolarmente svantaggioso in termini di costi di trattamento e smaltimento nel caso di solventi organici anidri. Inoltre, i sali organici di stagno sono molto sensibili all'umidità, e danno facilmente origine a strati di ossido scarsamente coerenti e compatti. Infine, detti precursori organici possono provocare, in fase di pirolisi, la parziale riduzione del compresente ossido di metallo nobile, con conseguenze negative in



termini di stabilità chimica e di attività catalitica.

È un primo obiettivo della presente invenzione fornire un rivestimento anodico contenente stagno che superi le limitazioni dell'arte nota.

È un ulteriore obiettivo della presente invenzione fornire un metodo di preparazione di rivestimenti anodici contenenti stagno a partire da precursori che superino le limitazioni dell'arte nota.

Sotto un primo aspetto, l'invenzione consiste in un elettrodo provvisto di rivestimento anodico contenente stagno, in particolare come biossido di stagno, caratterizzato da alta densità e compattezza e da composizione chimica controllata, preparato a partire da soluzioni di idrossicloruri opzionalmente non stechiometrici, opzionalmente con sostituenti organici.

Sotto un secondo aspetto, l'invenzione consiste in un precursore innovativo per rivestimenti elettrocatalitici contenenti stagno, in particolare biossido di stagno, e in un metodo per il suo ottenimento.

Sotto un ulteriore aspetto, l'invenzione consiste in un metodo per l'ottenimento di rivestimenti elettrocatalitici contenenti stagno, in particolare biossido di stagno, a partire da idrossicloruri di stagno tetravalente in soluzione acquosa, applicati su una matrice di titanio o altro metallo valvola e convertiti per via termica.

Gli idrossicloruri di stagno tetravalente sono complessi con una composizione variabile della sfera interna di complessazione del catione. La struttura del capostipite di questa famiglia può essere espressa dalla formula generale  $\text{SnO}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_2$  con n compreso tra 1 e 4. La natura chimica di questi composti è assimilabile a quella di acidi  $\beta$ -stannici, peptizzati con HCl. Il capostipite  $\text{SnO}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_2$  è caratterizzato, nella sua forma stechiometrica, da un rapporto





Cl:Sn pari a 2; è tuttavia possibile alterare questo rapporto, ed in particolare diminuirlo, isolando forme non stechiometriche di questo tipo di composto caratterizzate da difetto di cloro, ad esempio secondo la formula generale  $\text{Sn}(\text{OH})_{2+x}\text{Cl}_{2-x}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Più vantaggiosamente, l'anione cloruro può essere tuttavia parzialmente sostituito da altri anioni o gruppi, a formare idrossicloruri con un rapporto Cl:Sn inferiore a 2, ed esprimibili con la formula generale  $\text{SnO}(\text{H}_2\text{O})_n\text{R}_{2-x}\text{Cl}_x$ . La decomposizione termica degli acidi  $\beta$ -stannici è caratterizzata da una perdita iniziale di acqua adsorbita con legami fisici (fino a 200°C) seguita dal progressivo rilascio di acqua chemiadsorbita con legami a ponte di idrogeno. Il rivestimento di  $\text{SnO}_2$  continua ad avere un significativo grado di idrossilazione anche a temperature superiori a 400°C, il che indica una particolare stabilità termica dei gruppi -OH superficiali, i quali hanno proprietà di scambio ionico e sono responsabili di molte delle caratteristiche elettrocatalitiche dei rivestimenti di  $\text{SnO}_2$ . Gli inventori hanno riscontrato che la preparazione dei rivestimenti di biossido di stagno a partire da idrossicloruri conduce a rese di deposizione di stagno particolarmente elevate; inoltre, le proprietà di stabilità, attività elettrocatalitica e riproducibilità dei rivestimenti ottenuti a partire da idrossicloruri sono molto elevate. In accordo con la presente invenzione, è particolarmente vantaggiosa la preparazione di rivestimenti catalitici comprendenti biossido di stagno a partire da soluzioni comprendenti idrossicloruri di Sn (IV) con un rapporto Cl:Sn inferiore a 2, preferibilmente di formula generale  $\text{SnO}(\text{H}_2\text{O})_n\text{R}_{2-x}\text{Cl}_x$ . Secondo una forma di realizzazione particolare della presente invenzione, è particolarmente vantaggiosa la preparazione di rivestimenti catalitici comprendenti biossido di stagno a partire da soluzioni comprendenti idrossicloruri di Sn (IV) con un



rapporto Cl:Sn compreso tra 1 e 1.9. Secondo una forma di realizzazione ancor più preferita, detto rapporto Cl:Sn compreso tra 1 e 1.9 si ottiene vantaggiosamente utilizzando idrossicloruri di formula generale  $\text{SnO}(\text{H}_2\text{O})_n\text{R}_2\text{-xCl}_x$  ove R è un gruppo acetato ( $\text{CH}_3\text{COO}-$ ). Secondo una forma di realizzazione preferita, la soluzione di precursore comprendente idrossicloruri di Sn (IV) comprende anche un precursore di un ossido di metallo nobile, preferibilmente iridio o rutenio. La pirolisi delle soluzioni di precursore secondo l'invenzione portano alla formazione di rivestimenti contenenti biossido di stagno con rese superiori all'80%, che nei casi più favorevoli arrivano ad un valore del 95% circa. Senza voler in alcun modo legare la presente invenzione ad alcuna particolare teoria, si può ipotizzare che le considerazioni riportate in seguito possano aiutare a comprenderne meglio il funzionamento.

Il processo di pirolisi del precursore dell'invenzione può includere reazioni di deidratazione, idrolisi e disproporzionamento, secondo il seguente schema, riferito per semplicità al capostipite  $\text{SnO}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_2$ :

- 1)  $\text{SnO}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SnO}_2 + 2 \text{ HCl} + (\text{n}-1) \text{ H}_2\text{O}$
- 2a)  $2 \text{ SnO}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{SnCl}_4 + \text{n H}_2\text{O}$
- 2b)  $\text{SnCl}_4 + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{SnO}_2 + 4 \text{ HCl}$

Il tetracloruro di stagno formato nella reazione 2a, in virtù di quanto detto sopra, tende parzialmente a volatilizzare prima di potersi convertire in ossido secondo la reazione 2b. Il precursore  $\text{SnO}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_2$  può quindi decomporsi secondo due meccanismi alternativi in competizione: di questi, il primo (reazione 1) non coinvolge la specie altamente volatile  $\text{SnCl}_4$ , garantendo così una resa rispetto alla deposizione di stagno comunque superiore al precursore dell'arte nota. Scegliendo un idrossicloruro diverso dal capostipite

*N. C*

$\text{SnO}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_2$ , in particolare con un contenuto inferiore di cloro, la formazione di tetracloruro stannico risulterà maggiormente inibita conducendo a rese di deposizione ancora superiori. Secondo una forma di realizzazione preferita della presente invenzione, l'idrossicloruro prescelto è un idrossiacetocloruro (HAC) di stagno (IV), espresso dalla formula  $\text{SnO}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Ac}_{2-x}\text{Cl}_x$  ove Ac indica il gruppo acetico ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) e x può teoricamente essere compreso tra 0 e 2, e preferibilmente tra 1 e 1.9. L'esistenza degli idrossiacetocloruri di stagno (IV) non è stata finora divulgata in letteratura, né si aveva alcun tipo di indicazione della loro eventuale stabilità in fase acquosa, da soli o in presenza di precursori di metalli nobili come i cloruri di rutenio o iridio. Gli inventori hanno trovato una strada semplice ed efficace per la loro sintesi, verificando tali caratteristiche. L'esistenza stessa di una soluzione di Sn(IV) contenente ioni acetato è in sé sorprendente, in quanto è noto nell'arte che l'acetato di stagno tetravalente non può esistere in soluzione acquosa. Con ogni probabilità, nel caso della presente invenzione, gli ioni acetato della soluzione sono parte della sfera di coordinazione interna di un complesso di Sn(IV). I metodi di preparazione di queste soluzioni ed il loro utilizzo per la preparazione di elettrodi sono descritti nei seguenti esempi, che hanno un valore puramente illustrativo e non limitante della presente invenzione.

#### ESEMPIO 1

Per la preparazione di 1 litro di soluzione acquosa di idrossicloruro stannico,  $\text{SnO}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_2$  sono stati disciolti 372.3 g di  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in 500 ml di acqua. Alla soluzione sono stati aggiunti gradualmente 170 ml di acqua ossigenata al 30% controllando la temperatura con un bagno termostatico, fino a constatare il cessato sviluppo di calore ed il raggiungimento di un potenziale compreso

*n. C*

tra 0.5 e 0.6 V rispetto ad un elettrodo di riferimento a cloruro di argento saturo (SSCE). Il volume della miscela è stato quindi portato a 1 litro con acqua. È stata così ottenuta una soluzione di idrossicloruro stannico 1.65 M in Sn(IV) di densità 1.31 g/ml, stabile ed incolore. È stato verificato mediante analisi elementare che il rapporto molare Cl:Sn fosse esattamente 2, come atteso. La resa in  $\text{SnO}_2$  ottenibile per pirolisi di questa soluzione è stata determinata per evaporazione di una quantità pesata e successivo essiccamento fino a peso costante in crogiolo, alla temperatura di 110°C. Lo xerogel ottenuto è stato lentamente riscaldato fino a 450°C nel corso di due ore in una muffola, e mantenuto a questa temperatura fino a raggiungere peso costante. Il residuo era costituito da  $\text{SnO}_2$  in forma di cassiterite e la resa della decomposizione termica è risultata essere pari al 76%.

La soluzione di idrossicloruro stannico così preparata risulta completamente miscibile con soluzioni di cloruri di iridio o rutenio. In questi casi, le miscele sottoposte ad essiccamento hanno fornito xerogel omogenei. L'omogeneità dei depositi di ossido ottenuti con questo metodo è stata verificata durante i differenti trattamenti termici mediante osservazioni al microscopio.

## ESEMPIO 2

Un litro della soluzione di idrossicloruro stannico dell'esempio 1 è stata modificata per aggiunta di circa 50 g di stagno metallico in polvere, in modo da alterare il rapporto Cl:Sn. Il metallo ha iniziato a sciogliersi sotto agitazione, e dopo alcune ore si è osservata la formazione di idrossido, riconoscibile per l'aspetto lattiginoso. La soluzione è stata quindi decantata e addizionata di acqua ossigenata al 30% fino al raggiungimento di un potenziale redox di 0.5-0.6 V SSCE e alla scomparsa della torbidità. La soluzione è stata quindi





portata a volume con acqua per ottenere una concentrazione 1.65 M in Sn(IV) ed una densità di 1.31 g/ml. È stato così ottenuto un idrossicloruro di formula  $\text{Sn}(\text{OH})_{2.15}\text{Cl}_{1.85} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , che ha fornito un film di  $\text{SnO}_2$  secondo il metodo sol-gel dell'esempio 1 con una resa dell'81.5%.

#### ESEMPIO 3

È stata preparata una soluzione di Sn (IV) HAC (idrossiacetocloruro stannico,  $\text{Sn}(\text{OH})_2\text{Ac}_{2-x}\text{Cl}_x$ ), con una concentrazione 1.65 M in stagno corrispondenti a 195 g/l. A tale scopo, sono stati dissolti 200 g di  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in 500 ml di acqua, aggiungendo in seguito 200 ml di acido acetico e 100 g di polvere di stagno metallico. Alla miscela è stata aggiunta lentamente acqua ossigenata al 30% sotto condizioni di termostatazione, fino a constatare il cessato sviluppo di calore ed il raggiungimento di un potenziale di 0.6 V SSCE. La miscela è stata mantenuta per 3 giorni a temperatura ambiente saturando nuovamente con stagno metallico, quindi è stata effettuata una nuova aggiunta di acqua ossigenata fino a potenziale di 0.6 V SSCE. La soluzione ottenuta, di color giallo pallido ed aspetto opalescente, è stata decantata e portata ad una densità di 1.28 g/ml con acqua, corrispondenti a una concentrazione 1.65 M in Sn pari a 195 g/l, e la successiva analisi elementare ha evidenziato un rapporto Cl:Sn pari a 1.20. La resa in  $\text{SnO}_2$  dopo pirolisi, misurata come negli esempi precedenti, è risultata essere del 96%. Questo valore è risultato essere riproducibile in una seconda prova su un campione della stessa soluzione conservato per oltre un anno, la cui estrema stabilità è stata così dimostrata.

#### ESEMPIO 4

La soluzione dell'esempio 3 è stata utilizzata per la deposizione di un



rivestimento di ossidi misti di composizione  $\text{IrO}_2\cdot 2\text{SnO}_2$ . Una lastrina di titanio di dimensioni 10 mm X 20 mm, spessa 2 mm, è stata sabbiata fino ad ottenere una rugosità media Ra di circa 40  $\mu\text{m}$  e decapata in una soluzione acquosa di soda caustica di densità 1.30 g/ml all'ebollizione per 15 minuti.

Sulla superficie ottenuta sono stati applicati 10 ml/m<sup>2</sup> di una soluzione 2 M di  $\text{TiCl}_4$  in miscela idroalcolica (20% in volume di etanolo in acqua). La superficie rivestita è stata asciugata per 15 minuti a 120°C, quindi riscaldata per altri 15 minuti a 120°C. Sul prestrato di  $\text{TiO}_2$  così formato sono stati applicati 10 ml/m<sup>2</sup> di una soluzione di precursori preparata per miscelamento di volumi uguali di  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$  (0.8 M) e di Sn(IV) HAC (1.65 M), quest'ultimo corrispondente alla soluzione dell'esempio precedente. La lastrina di titanio è stata quindi asciugata a 120°C e riscaldata a 500°C per 15 minuti. Il contenuto di Ir misurato per fluorescenza a raggi X è risultato essere pari a 0.80 g/m<sup>2</sup>. È stata quindi applicata una seconda mano in modo analogo, incrementando il contenuto di Ir a 1.6 g/m<sup>2</sup>. Il rivestimento appariva nero, liscio e brillante, mostrando alta adesione e durezza. Nessun fenomeno di sfaldamento del rivestimento è stato osservato in seguito ad un successivo test di deformazione meccanica (bending test). È stato quindi effettuato un test di durata accelerata secondo una prassi comune, condotto in una soluzione di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a 50 g/l, a una temperatura di 25°C e ad una densità di corrente di 5000 A/m<sup>2</sup>. Durante il test, l'anodo è stato rimosso periodicamente dalla soluzione per essere sottoposto, dopo lavaggio e asciugatura, ad un controllo dell'adesione del rivestimento al substrato. Tale controllo, come ampiamente noto nell'arte, viene effettuato applicando una striscia di nastro adesivo sensibile alla pressione, che viene poi rimossa bruscamente per evidenziare



eventuali fenomeni di distacco. L'esito di questi controlli periodici è stato tutte le volte negativo. L'anodo ha lavorato per 2250 ore prima del verificarsi di un aumento di potenziale di 1 V, che per convenzione segna il punto di disattivazione. L'indice di durata specifica rilevato è stato pertanto di  $7 \cdot 10^6$  Ah/m<sup>2</sup> per grammo di metallo nobile (Ir). Questo valore è più alto rispetto a quelli dei più tipici anodi dello stato dell'arte, a base di IrO<sub>2</sub>+Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, come riportato in J. Appl. Electrochem. 26 (1996) 999. La sovratensione di evoluzione di ossigeno relativa all'anodo testé descritto, in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 N a 25°C è risultata essere 0.43 V ad una densità di corrente di 10000 A/m<sup>2</sup>, con una pendenza della retta di Tafel pari a 0.060 V/decade.

Come è evidente ad un esperto del settore, l'invenzione può essere praticata apportando variazioni o modifiche rispetto alle condizioni degli esempi citati. A scopo esemplificativo, i trattamenti pirolitici effettuati dagli inventori a 500°C possono essere alternativamente effettuati a temperature comprese tra 350 e 800°C, a seconda dell'effettiva applicazione industriale e dei particolari precursori prescelti. Allo stesso modo, le fasi di asciugatura a bassa temperatura degli elettrodi possono essere ovviamente effettuate a temperature diverse, preferibilmente comprese tra 80 e 200°C.

È pertanto da intendersi che la precedente descrizione non intende limitare l'invenzione, la quale può essere utilizzata secondo diverse forme di realizzazione senza discostarsene dagli scopi, e la cui portata è univocamente definita dalle rivendicazioni allegate.

Nella descrizione e nelle rivendicazioni della presente domanda, la parola "comprendere" e le sue variazioni quali "comprendente" e "comprende" non sono intese ad escludere la presenza di altri elementi o componenti aggiuntivi.

N. G.

## RIVENDICAZIONI:

1. Una soluzione di un precursore per la formazione pirolitica di un rivestimento contenente stagno che comprende un idrossicloruro stannico.
2. La soluzione della rivendicazione 1 ove detto idrossicloruro stannico è un composto non stechiometrico espresso dalla formula  $\text{Sn}(\text{OH})_{2+x}\text{Cl}_{2-x}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , ove il rapporto molare Cl:Sn è compreso tra 1 e 1.9.
3. La soluzione della rivendicazione 1 ove detto idrossicloruro stannico è un composto espresso dalla formula  $\text{SnO}(\text{H}_2\text{O})_n\text{R}_{2-x}\text{Cl}_x$ , essendo R un sostituente preferibilmente organico.
4. La soluzione della rivendicazione 3 ove il rapporto molare Cl:Sn è compreso tra 1 e 1.9.
5. La soluzione della rivendicazione 3 o 4 ove R è il gruppo acetico ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ )
6. La soluzione delle rivendicazioni precedenti che inoltre comprende un precursore di almeno un metallo nobile.
7. La soluzione della rivendicazione 6 ove detto precursore di almeno un metallo nobile è un precursore clorurato dell'iridio o del rutenio.
8. La soluzione della rivendicazione 7 ove detto precursore clorurato dell'iridio è  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$ .
9. Un anodo provvisto di un rivestimento eletrocatalitico comprendente stagno, preferibilmente tetravalente e in forma di ossido misto, preparato mediante pirolisi di una soluzione delle rivendicazioni precedenti.
10. L'anodo della rivendicazione 9 ove il rivestimento eletrocatalitico è depositato su un substrato di metallo valvola, preferibilmente di titanio o lega di titanio.



N. Cr

11. L'anodo della rivendicazione 10 ove un prestrato ceramico è interposto tra il rivestimento e detto substrato.
12. L'anodo della rivendicazione 11 ove detto prestrato ceramico comprende biossido di titanio.
13. L'anodo delle rivendicazioni da 9 a 12 ove detto rivestimento ha proprietà elettrocatalitiche rispetto alla reazione di evoluzione di cloro e detto almeno un metallo nobile è il rutenio.
14. L'anodo delle rivendicazioni da 9 a 12 ove detto rivestimento ha proprietà elettrocatalitiche rispetto alla reazione di evoluzione di ossigeno e detto almeno un metallo nobile è l'iridio.
15. Un metodo per la preparazione di una soluzione di un precursore per la formazione pirolitica di un rivestimento contenente stagno comprendente l'aggiunta di acqua ossigenata ad una soluzione di cloruro stannoso, opzionalmente sotto controllo di temperatura e potenziale redox.
16. Il metodo della rivendicazione 15 ove il rapporto Cl:Sn in soluzione viene ridotto per dissoluzione successiva di stagno metallico e ulteriore aggiunta di acqua ossigenata, opzionalmente sotto controllo di temperatura e potenziale redox.
17. Il metodo della rivendicazione 15 o 16 ove detta soluzione di cloruro stannoso contiene inoltre un precursore di un sostituente organico.
18. Il metodo della rivendicazione 17 ove detto precursore di un sostituente organico è l'acido acetico.
19. Un metodo per la preparazione di un elettrodo comprendente l'applicazione della soluzione delle rivendicazioni da 1 a 8 ad un substrato di metallo valvola, preferibilmente titanio o lega di titanio opzionalmente

DE NORA ELETTRODI S.p.A.

provvisto di un prestrato ceramico seguita dall'effettuazione di un trattamento termico.

20. Il metodo della rivendicazione 19 ove detta applicazione della soluzione è effettuata in più mani, ciascuna seguita da un trattamento termico.

21. Il metodo della rivendicazione 19 o 20 ove detto trattamento termico è una pirolisi ad una temperatura compresa tra 350 e 800°C opzionalmente preceduta da un'asciugatura ad una temperatura compresa tra 80 e 200°C.

DE NORA ELETTRODI S.p.A.

*R. Gazzaniga*

Renato Gazzaniga, Amministratore Delegato

